

TRANSPARENT AND IMPACT RESISTANCE ACRYLIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2002047386
Publication date: 2002-02-12
Inventor: NAGATA MASAO; CHIN YAKUSHUU; SUMIKURA MAMORU
Applicant: KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Classification:
- **international:** C08L33/10; C08F279/02
- **european:**
Application number: JP20000230966 20000731
Priority number(s):

Abstract of JP2002047386

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an impact resistant acrylic or acrylic-aromatic vinyl resin composition having impact strength without hurting the original rigidity and transparency of the resins.
SOLUTION: The acrylic aromatic resin composition which has transparency and impact resistance is consisting of 5-40 wt.% of a grafted copolymer obtained by polymerizing 60-15 pts.wt. of methyl methacrylate, butyl methacrylate and an aromatic monomer, a nitrile monomer, if necessary, to 40-85 pts.wt. diene rubber obtained by polymerizing 50-100 pts.wt. of a monomer of a conjugated diene, 50-0 pts.wt. of a copolymerizable vinyl monomer and 0-3 pts.wt. of a cross-linking monomer and 95-60 wt.% of an acrylic aromatic resin obtained by copolymerizing 45-100 pts.wt. of a methacrylic acid ester, 55-0 pts.wt. of an aromatic vinyl monomer and 0-20 pts.wt. of a vinyl monomer copolymerizable with these monomers to attain 100 pts.wt. in total.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-47386
(P2002-47386A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 33/10		C 0 8 L 33/10	4 J 0 0 2
C 0 8 F 279/02		C 0 8 F 279/02	4 J 0 2 6
// (C 0 8 L 33/10 51: 04)		(C 0 8 L 33/10 51: 04)	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2000-230966 (P2000-230966)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成12年7月31日 (2000.7.31)	(72) 発明者	永田 巨雄 兵庫県加古川市野口町長砂1080
		(72) 発明者	陳 やくしゅう 兵庫県明石市西明石北町3-3-26
		(72) 発明者	角倉 護 兵庫県姫路市網干区浜田1004-33
		Fターム (参考)	4J002 BC071 BG001 BN142 GT00 4J026 AA17 AA45 AA49 AA67 AA68 AA69 AC11 AC12 BA24 BA27 BA33 DA03 DA07 DA14 DB05 DB13 EA06 FA03 GA01

(54) 【発明の名称】 透明性、耐衝撃性アクリル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】

【解決手段】 共役ジエン系単量体50~100重量部、共重合可能ビニル単量体50~0重量部、及び、架橋性単量体0~3重量部を重合して得られるジエン系ゴム40~85重量部にメタクリル酸メチル、及び、メタクリル酸ブチル、その他、必要に応じて芳香族単量体、ニトリル系単量体60~15重量部を重合させて得られるグラフト共重合体5~40重量%と、メタクリル酸エステル45~100重量部、及び、芳香族ビニル単量体55~0重量部、及び、それらと共重合可能なビニル単量体0~20重量部を合計100重量部になる様に共重合せしめてなるアクリル芳香族系樹脂95~60重量%よりなる樹脂組成物にする事で、透明且つ耐衝撃性を有するアクリル芳香族系樹脂組成物を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) (a1)共役ジエン系単量体50～100重量%、(a2)共役ジエン系単量体と共重合可能ビニル単量体50～0重量%、(a3)架橋性単量体0～3重量%及び連鎖移動剤0～3重量%を重合して得られるジエン系ゴム40～85重量部の存在下に(a4)メタクリル酸メチル単量体45～95重量%、メタクリル酸ブチル単量体5～50重量%、芳香族ビニル単量体0～50重量%及びこれらと共重合可能なその他ビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物60～15重量部（ジエン系ゴムとの合計量が100重量部）を重合させて得られるグラフト共重合体5～40重量部及び (B) (b1)メタクリル酸エステル単量体45～100重量%、(b2)芳香族ビニル単量体55～0重量%及び(b3)それらと共重合可能なその他ビニル単量体0～20重量% [(b1)、(b2)及び(b3)合わせて100重量%] を重合して得られるアクリル系樹脂95～60重量部 [(A)、(B)合わせて100重量部] よりなる樹脂組成物。

【請求項2】 ジエン系ゴムが平均粒子径が500～3000Åのゴム粒子であって該粒子100重量部に対して、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸のうちからなる少なくとも1種の不飽和酸単量体5～25重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルアクリレート単量体5～30重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルメタクリレート単量体20～80重量%、およびこれらと共重合可能なその他ビニル系単量体0～40重量%からなる単量体混合物（合わせて100重量%）を重合させてなる酸基含有共重合体ラテックス0.1～15重量部（固形分量として）を加えて凝集肥大させて得られる平均粒径3500～20000Åのジエン系ゴムである請求項1記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアクリル系樹脂組成物あるいはアクリル-芳香族ビニル共重合体系樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくは、アクリル系樹脂あるいはアクリル-芳香族ビニル共重合体系樹脂の持つ透明性を損なうことなく、耐衝撃強度を付与してなる、強度、透明性、加工性バランスの優れた樹脂組成物に関するものである。利用分野としては、強度、透明性が要求される成形体に適する。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂あるいはアクリル-芳香族ビニル共重合体系樹脂としては、各種組成のものが市販されているが、強度面では市場要求に対して十分でないのが一般的である。その為、USP3296339、特公昭46-32748号に見られる様に各種のゴムを樹脂を構成するモノマーに溶解して塊状重合、又は、懸濁重合させることにより耐衝撃性を上げるもの、また特

公昭63-47745号、特開昭54-153884号、に見られる様に、アクリル酸ブチル、ブタジエンをゴム成分として重合し、それらの存在下に共重合可能なビニル単量体などを乳化重合させて得られるゴム含有多層構造体を耐衝撃性改質剤として用いるものがある。しかし、前者はゴムの溶解度の面からゴムの含有量に制約があり、そのため、強度発現が十分ではない。また後者は基材樹脂の剛性、透明性を損なわないためには可能な限り少量の耐衝撃改質剤の添加量を少なくすることが必要である。しかし、従来よりある耐衝撃改質剤を用いて耐衝撃性を確保しようとする添加量が多くなり、剛性等の他の品質を維持することが困難にならざるを得ない。つまり、強度が確保できるところまでゴム量を多くすると本来の特徴である剛性、耐熱性、透明性の低下を来たして実用的に使用し難いものになっている。そこで、基材樹脂の長所を損なう事なく、耐衝撃強度を付与する事ができればさらに多用途に使用できる事が期待される。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は以上のような状況から、アクリル系樹脂あるいはアクリル-芳香族ビニル系樹脂の持つ剛性、透明性を損なうことなく耐衝撃強度を付与してなる耐衝撃性アクリル系あるいはアクリル-芳香族ビニル系樹脂組成物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は以上のような目的、すなわち、アクリル系あるいはアクリル-芳香族ビニル系樹脂の持つ優れた剛性、透明性を損なうことなく、耐衝撃強度を付与するために、グラフト共重合体の検討を行い本発明に至った。

【0005】 即ち、本発明は、(A) (a1)共役ジエン系単量体50～100重量%、(a2)共役ジエン系単量体と共重合可能ビニル単量体50～0重量%、(a3)架橋性単量体0～3重量%及び連鎖移動剤0～3重量%を重合して得られるジエン系ゴム40～85重量部の存在下に(a4)メタクリル酸メチル単量体45～95重量%、メタクリル酸ブチル単量体5～50重量%、芳香族ビニル単量体0～50重量%及びこれらと共重合可能なその他ビニル単量体0～20重量%からなる単量体混合物60～15重量部（ジエン系ゴムとの合計量が100重量部）を重合させて得られるグラフト共重合体5～40重量部及び (B) (b1)メタクリル酸エステル単量体45～100重量%、(b2)芳香族ビニル単量体55～0重量%及び(b3)それらと共重合可能なその他ビニル単量体0～20重量% [(b1)、(b2)及び(b3)合わせて100重量%] を重合して得られるアクリル系樹脂95～60重量部 [(A)、(B)合わせて100重量部] よりなる樹脂組成物（請求項1）及びジエン系ゴムが平均粒子径が500～3000Åのゴム粒子であって該粒子100重量部に対して、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸の

うちからなる少なくとも1種の不飽和酸単量体5～25重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルアクリレート単量体5～30重量%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルメタクリレート単量体20～80重量%、およびこれらと共重合可能なその他ビニル系単量体0～40重量%からなる単量体混合物（合わせて100重量%）を重合させてなる酸基含有ラテックス0.1～15重量部（固形分量として）を加えて凝集肥大させて得られる平均粒径3500～20000Åのジェン系ゴムである請求項1記載の樹脂組成物（請求項2）に関する。

【0006】

【発明の実施の形態】本特許に使用されるジェン系ゴムとしては共役ジェン系単量体50～100%重量%、以下同様）、共重合可能なビニル単量体0～50%、架橋性単量体0～3%および連鎖移動剤0～3%を重合させたものである。共役ジェン系単量体の代表的なものはブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の各種ブタジエン置換体があげられる。又、共重合可能ビニル単量体としては、芳香族環を有するビニル系単量体、例えばスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等があり、又、メタクリル酸エステル化合物、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等、又、アクリル酸エステル化合物、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等、シアン化ビニルとして、例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどが挙げられる。これらは単独または2種以上組合せて使用することができる。成形体の透明性が要求される分野では、該ジェン系ゴムの存在下にビニル単量体を重合して得られるグラフト共重合体の屈折率を対象としているアクリル（-芳香族ビニル）系樹脂の屈折率に合致させることが必要であるが、屈折率が比較的高いアクリル（-芳香族ビニル）系樹脂の場合には、使用されるジェン系ゴムとしては屈折率の調整面から芳香環を有するビニル単量体単位を含有するジェン系ゴムが実用的になる。しかし、対象となるアクリル（-芳香族ビニル）系樹脂の屈折率が高くて使用するジェン系ゴムの屈折率をマトリックスの値に合致させようとすると芳香環を有するビニル単量体単位の比率が高くなり、共重合ゴムのガラス転移温度が高くなってゴムとしての機能が低下する場合がある。そのような場合には、ジェン系ゴムを構成するジェン系単量体と共重合されるビニル系単量体の重合に際し、ジェン系単量体からなる層、又は、高濃度のジェン系成分を有する層を含有するようにジェン系ゴムを多段で重合することが有利である。例えば、ジェン系単量体と共重合される単量体を分離して重合し、先ず、ジェン系単量体、又は、高濃度のジェン系単量体を含む系を重合し、その存在下に残りの単量体を重合してガラス転移温度の低い層を有するゴムを調製し、必要に

じて公知の方法、例えば、塩酸で肥大後、又は塩で凝集させながらグラフトする方法、又、樹脂組成物成形体の耐衝撃性をより高めるなどの点で酸基含有共重合体のラテックスで肥大させて大粒子のジェン系ゴムを用いることが好ましい。ジェン単量体と共重合される単量体の重合順序を前述とは逆の順序で実施して後に肥大する事も有効である。これら使用されるジェン系ゴムは通常の乳化重合により得ることが有利であり粒子径は500～3000Åが好ましい。平均粒径が500Å以下のものは通常の乳化重合では安定的に得ることが難しい傾向にあり、平均粒径が3000Å以上のものは、重合時間が長くなる為に生産性に問題を持つ。次に、このようなジェン系ゴムの調製に使用可能な架橋性単量体としては分子中に2つ以上の重合性官能基を有する化合物例えば、メタクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、フタル酸ジアリル等が挙げられる。また使用可能な連鎖移動剤としてはn-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン等が挙げられる。これらは必要に応じて使用されるが、いずれも0～3重量%で使用されることが望ましく、3重量%を超えると最終生成物の耐衝撃性が低下するためにふさわしくない。次に本発明で特に効果的に実施するためには酸基含有共重合体のラテックスで肥大して大粒子系のジェン系ゴムにして実施することが好ましい。酸基含有ラテックスの組成、及び、その肥大方法については、開56-166217、開58-61102、開8-59704、開8-157502等に報告されている。しかし、本発明に有利な酸基含有ラテックスの肥大方法については鋭意検討の結果、酸基含有ラテックスとしてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸のうちからなる少なくとも1種の不飽和酸5～25%（重量%、以下同様）、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルアクリレート5～30%、アルキル基の炭素数が1～12の少なくとも1種のアルキルメタクリレート20～80%、およびこれらと共重合可能なビニル系単量体0～40%からなる単量体混合物（合わせて100%）を重合させてなるものが有利である。つまり使用される不飽和酸としては実用面からはアクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物が好ましく、不飽和酸の割合は5～25%である。5%未満では肥大能力が乏しく、25%以上では凝塊物の生成やラテックスの増粘が起こり、工業的な生産に適さない。又、使用されるアルキルアクリレートとしてはアルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸エステルがあり、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等が挙げられる。特にアルキル基の炭素数1～8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせて使用できる。アルキルアクリレートの割合は5～30%、好ましくは8～28%である。5%未満では肥大能力が低下し、30%以上では酸基含有ラテックス製造時の凝塊物が多くなる。また使用

されるアルキルメタクリレートとしては、メタクリル酸と炭素数1~12の直鎖あるいは側鎖を有するアルコールのエステルが使用され、それらに、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等がある。特にアルキル基の炭素数1~8のものが好ましい。これらは単独または2種以上組み合わせ使用できる。アルキルメタクリレートの割合は20~80%、好ましくは25~75%であり、この範囲外では肥大能力が低下する。これらと共重合可能なビニル単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体やメタクリル酸アリル、ポリエチレングリコールジメタクリレート等の分子内に2つ以上の重合性官能基を有するような単量体があげられる。これらは1種または2種以上組み合わせ使用される。これら共重合可能なビニル単量体の割合は0~40%、好ましくは0~35%である。40%を越えると肥大能力が低下する。また必要に応じて n -ドデシルメルカプタンや m -ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤0~3%を使用することができる。尚、酸基含有ラテックスの粒子径は700~1500Åのものが良く、700Å以下では肥大能力が弱く、2000Å以上では肥大後のゴムの粒子径分布に未肥大のものが多くなり品質低下を来す。次に、ジエン系ゴムを上記の酸基含有ラテックスにより平均粒径3500~20000Åに肥大させる場合、酸基含有ラテックスはゴム重合体100部（重量部、以下同様）に対し0.1~15部（固形分量で）を使用することが好ましい。0.1部未満では未肥大のジエン系ゴムの量が多くなり、目的とする平均粒径に肥大させることが出来ないのが不適当であり、また15部を越えると平均粒径のコントロールが困難であり、また、最終生成物の物性を低下させる傾向がある。さらに未肥大のジエン系ゴムの量が少なく、かつ肥大粒子の平均粒径が比較的均一で安定的に得られるという点から0.5~5部の使用が実用的である。また、耐衝撃強度付与効果を十分に保持するためには平均粒径3500~20000Å、更には3500~9000Åにすることが好ましい。次に、このようにして得たジエン系ゴムを用いて目的とするゴム含有グラフト体を調製するには、未肥大のジエン系ゴム、又は、より好ましくは酸基含有ラテックスで肥大した平均粒子径3500~20000Åの肥大ジエン系ゴム40~85部の存在下(a4)メタクリル酸メチルエステル45~95%、メタクリル酸ブチルエステル5~50%、芳香族ビニル0~50%およびこれらと共重合可能なその他ビニル化合物0~20%からなる単量体60~15部（ジエン系ゴムとの合計量が100部）を重合させて得られる。因みに、ここで使用されるグラフト組成としては軟質成分を含有せしめることが強度発現の上から有利であるが、そのような軟質成分としてはアクリル酸アルキルエステルを使用す

るよりメタクリル酸アルキルエステルを使用する方が強度、透明性、剛性の面から有利であることを見出し本発明に至ったのである。

【0007】尚、ここで透明性が要求される場合には、得られるグラフト体の屈折率と対象とするアクリル（一芳香族ビニル）系樹脂の屈折率の差は0.003以内、好ましくは0.0004以内になるように設定することが好ましい。0.003を越えて差がある場合には実質的に不透明のものしか得られない。勿論、ここで言う屈折率とは実測値での比較であるが、処方設定の目安としてはポリマーハンドブック等の文献による屈折率の値から計算でゴム組成、グラフト組成を設定して実施するのが現実的である。ここで当然のことであるが、グラフト処方についてはできるだけマトリックスの組成に近づけること、軟質成分を導入しておくことが有利であり、耐衝撃強化剤の屈折率を対象マトリックスの屈折率に合致させるためには任意に変え得る組成の範囲は限られる。

【0008】次に本発明で使用されるアクリル（一芳香族ビニル）系樹脂としてはメタアクリル酸エステル単量体45~100%及び芳香族ビニル単量体55~0%、共重合可能なその他ビニル単量体0~20%を重合せしめてなる樹脂のことである。ここで、アクリル一芳香族ビニル系樹脂の成分として使用される芳香族ビニル単量体としては代表的なものはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレンがあり、又、メタクリル酸エステル単量体としては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が挙げられる。それらと共重合可能なその他ビニル単量体としてはアクリル酸エステル単量体があり、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等がある。又、シアン化ビニル例えばアクリロニトリル、メタアクリロニトリルなども場合により使用される。尚、これらは単独または2種以上組合せて使用することができる。

【0009】次に、本発明の対象とする耐衝撃性アクリル（一芳香族ビニル）系樹脂組成物を製造するためには、前述のジエン系ゴム、又は、前術のジエン系ゴムに酸基含有ラテックスを加えて凝集肥大させて得た大粒子径肥大ゴムにビニル単量体を乳化重合させて得られる酸基含有ラテックス肥大グラフト共重合体5~40部とアクリル（一芳香族ビニル）系樹脂95~60部とを溶融混練して混合物を得る。その際、各種安定剤や滑剤、顔料、充填剤などを1種あるいは2種以上を組み合わせ、アクリル（一芳香族ビニル）系樹脂の長所を損わない程度に使用することができる。このようにして得た溶融混練物を用いて押出成形や射出成形等により成形品を製造することができる。以下に本発明の組成物を実施例をあげて説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【0010】

【実施例】実施例1

(1) ブタジエンスチレンゴムの重合

100リットル耐圧重合機中に、水200部、過硫酸カリウム0.2部を入れ、攪拌し十分に窒素置換を行なって酸素を除いた後、オレイン酸ナトリウム1部、ロジン酸ナトリウム2重量部およびブタジエン73部、スチレン27部を系中に投入し、60℃に昇温し重合を開始した。重合は12時間で終了した。重合転化率は96%、ゴムラテックスの平均粒径は860Åであった。尚、平均粒子径の測定は以下の測定も含めて日機装(株)製マイクロトラック粒度分析計モデル9230UPAを用いて行った。

【0011】(2) 酸基含有ラテックスの重合

8リットル重合機に、水200部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.5部を入れ、攪拌し窒素を流しながら、70℃に昇温した。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3部、硫酸第一鉄0.0025部、エチレンジアミン四酢酸0.01部を添加し、数分後にメタクリル酸ブチル2部、アクリル酸ブチル23部、メタクリル酸2部、トードデシルメルカプタン0.125部、クメンハイドロパーオキシド0.025部の混合物を定量ポンプを用い、20部/時の速度で連続的に滴下した。上記混合物追加後、さらにメタクリル酸ブチル58部、アクリル酸ブチル2部、メタクリル酸13部、トードデシルメルカプタン0.3部、クメンハイドロパーオキシド0.08部の混合物を同様に20部/時で滴下し、滴下終了後1.5時間目に重合を終了した。重合転化率は99.7%、平均粒径は1050Å、濃度は33%、pHは2.8であった。

【0012】(3) 肥大ブタジエンスチレンゴムの調製

8リットル重合機中に、(1)で製造したブタジエンスチレンゴム100部(固形分)、水20部を入れ、攪拌下で窒素を流しながら60℃まで昇温した。水酸化ナトリウム0.1部、(2)において重合した酸基含有ラテックス2.2部(固形分)を添加し、1時間攪拌を続け、ブタジエンスチレンゴムを肥大させた。水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.4部を入れ、さらに30分間攪拌し肥大を終了させる。平均粒径5500Åのブタジエンスチレン肥大ゴムが得られた。

【0013】(4) ブタジエンスチレン肥大ゴムのグラフト共重合

8リットル重合機中に(3)のブタジエンスチレン肥大ゴム70部(固形分)を仕込み窒素流入、攪拌下で60℃まで昇温する。ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.18部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸0.004部を添加し、メタクリル酸メチル12.7部、メタクリル酸ブチル3.8部、スチレン13.5部よりなる単量体の混合物30部にトープ

チルハイドロパーオキシド0.2部を添加し、定量ポンプを用い、10部/時の速度で連続的に重合機中に滴下した。単量体混合物追加中にラテックスの安定性を保つ目的でジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.2部を1時間おきに3回重合機中に加えた。単量体混合物追加終了後さらに1時間攪拌し、重合を完了させた。重合転化率は96%、ラテックスの平均粒径は6400Åであった。ラテックスにジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート(DLTP)、及び、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を各0.5重量部を添加後、塩化カルシウム5重量部を添加して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。屈折率は1.535であった。

【0014】(5) アクリル-芳香族ビニル系樹脂の重合

以下のようにスチレン、メタクリル酸メチルからなるアクリル-芳香族ビニル系樹脂を懸濁重合により得た。100リットル重合機に水200部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02部、リン酸カルシウム1部をいれ、十分な脱酸の後85℃に昇温し、スチレン45部、メタクリル酸メチル55部、ベンゾイルパーオキシド0.8部を一括添加し、5時間攪拌し反応を完了させた。さらに脱水乾燥し、芳香族樹脂を得た。屈折率は1.535であった。

【0015】(6) 耐衝撃性アクリル-芳香族ビニル系樹脂組成物の製造

(5)で製造したアクリル-芳香族ビニル系樹脂75部と、(4)で製造したグラフト共重合体25部およびヒンダードフェノール系安定剤0.1部を混合し、田端機械(株)製HW-40-28押出機を用いて熔融混練し、耐衝撃性アクリル-芳香族ビニル系樹脂組成物のペレットを作成した。さらにこのペレットを三菱重工

(株)製160MSP10型射出成形機を用いて、透明性測定用の150mm×100mm×3mmの板とアイゾット衝撃強度測定用ピースを成形した。

【0016】(7) 耐衝撃性アクリル-芳香族ビニル系樹脂組成物の物性評価

(6)で製造した耐衝撃性アクリル-芳香族系樹脂組成物の成形品を、耐衝撃性はASTM D-256に従いアイゾット衝撃強度を、また透明性はJIS K 6714に従い曇価を測定した。結果を表1に示す。

【0017】比較例1

実施例1の酸基含有ラテックスによる肥大ゴムを用いてその存在下にメタクリル酸メチル16.5部、スチレン13.5部を重合してグラフト体を得た。その後、実施例1と同様に実施して比較例1とした。尚、グラフト組成は屈折率が実施例と同じになるように計算より求めて設定した。

【0018】比較例2

実施例1の酸基含有ラテックスによる肥大ゴムを用いて

その存在下にメタクリル酸メチル13部、アクリル酸ブチルエステル3部、スチレン14部を重合してグラフト体を得た。その後、実施例1と同様に実施して比較例2とした。尚、グラフト組成は屈折率が実施例と同じにな*

	23℃アイゾット強度 (kJ/cm ²)	0℃アイゾット強度 (kJ/cm ²)	曇価 (%)
実施例1	14	7.3	4.7
比較例1	10	5.5	4.5
比較例2	11	6.3	4.5

実施例2

実施例1の(1)ブタジエンスチレンゴムの重合で得たゴムを用いて下記の方法でグラフト体を得た。即ち、前述の未肥大ブタジエンスチレンゴム70部、硫酸ナトリウム2.5部を添加し、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.18部、硫酸第一鉄0.001部、エチレンジアミン四酢酸0.004部を添加し60℃に昇温した。メタクリル酸メチル12.7、メタクリル酸ブチル3.8部、スチレン13.5部よりなる単量体の混合物30部にもーブチルハイドロパーオキシド0.2部を添加し、定量ポンプを用い、10部/時の速度で連続的に重合機中に滴下した。単量体混合物追加中にラテックスの安定性を保つ目的でジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.2重量部を1時間おきに3回重合機中に加えた。単量体混合物追加終了後さらに1時間攪拌し、重合を完了させた。重合転化率は96%、ラテックスの平均粒径は2300Åであった。ラテックスにジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート(DLTP)※

※るように計算より求めて設定した。

【0019】

【表1】

※及び2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール(BHT)を各0.5部を添加後、塩化カルシウム5部を添加して塩析させ、90℃に加熱処理後、脱水乾燥し、乾燥パウダーを得た。屈折率は1.5356であった。その後は実施例1と同様に実施した。結果を表2に示した。

【0020】比較例3

実施例2において、グラフト組成をメタクリル酸メチル16.5部、スチレン13.5部にする以外は実施例2と同様に実施した。結果を表-2に示す。

【0021】比較例4

実施例2において、グラフト組成をメタクリル酸メチルエステル13部、アクリル酸ブチルエステル3部、スチレン14部に変更する以外は実施例2と同様に実施した。結果を表2に示す。

【0022】

【表2】

	23℃アイゾット強度 (kJ/cm ²)	0℃アイゾット強度 (kJ/cm ²)	曇価 (%)
実施例2	10.5	5.3	2.7
比較例3	6.5	3.5	2.5
比較例4	8.5	4.3	2.5

【0023】

【発明の効果】表1と表2の結果から本願発明の樹脂組

成物が常温及び低温での耐衝撃強度が高く、透明性にも優れていることがわかる。